

(12) NACH DEM VERTRAG  DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Juni 2002 (06.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/44314 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C11D 17/00, 3/39**

[DE/DE]; Hofstadt 4, 40822 Mettmann (DE). **KATOWICZ, Ryszard** [DE/DE]; Am Falder 22, 40589 Düsseldorf (DE). **DITZE, Alexander** [DE/DE]; Tönisstrasse 15, 40599 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/13656

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. November 2001 (23.11.2001)

Deutsch

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AU, BR, CA, CN, CZ, DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, UA, US, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(30) Angaben zur Priorität:
100 60 096.4 2. Dezember 2000 (02.12.2000) DE

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): MEINE, Georg**

(54) **Title:** MULTI-PHASE DETERGENT WITH BLEACH

(54) **Bezeichnung:** MEHRPHASIGES WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL MIT BLEICHE

WO 02/44314 A1

(57) **Abstract:** The invention relates to an aqueous, liquid, multi-phase detergent containing a tenside and comprising at least two phases, which has at least a phase I and a phase II, which can be shaken to form a temporary emulsion, suspension and/or dispersion and/or aerosol and which contains at least one bleaching agent. The inventive detergent can be used to clean textiles and hard surfaces and can be produced by direct mixture of the raw materials, subsequent thorough mixing of these and finally, allowing the detergent to stand in order to separate the temporary emulsion, suspension and/or dispersion and/or aerosol.

(57) **Zusammenfassung:** Ein wässriges flüssiges mehrphasiges tensidhaltiges Reinigungsmittel mit wenigstens zwei Phasen, das mindestens eine Phase I sowie eine Phase II aufweist, sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion, Suspension und/oder Dispersion und/oder Aerosol überführen lässt, und das mindestens ein Bleichmittel enthält, lässt sich zur Reinigung textiler und harter Oberflächen verwenden und durch Aufmischen unmittelbar aus seinen Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion, Suspension und/oder Dispersion und/oder Aerosol herstellen.

„Mehrphasiges Wasch- und Reinigungsmittel mit Bleiche“

Die Erfindung betrifft wässrige mehrphasige flüssige tensidhaltige Wasch- und Reinigungsmittel mit Bleiche, die sich durch Schütteln temporär emulgieren lassen und zur Reinigung von Oberflächen aller Art einsetzbar sind, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Reinigung von Oberflächen.

Universell verwendbare Reinigungsmittel für alle harten, naß oder feucht abwischbaren Oberflächen im Haushalt und Gewerbe sind als sogenannte Allzweckreiniger bekannt und stellen überwiegend neutral bis schwach alkalische wässrige Flüssigprodukte dar, die 1 bis 30 Gew.-% Tenside, 0 bis 5 Gew.-% Builder (z.B. Citrate, Gluconate, Soda, Polycarboxylate), 0 bis 10 Gew.-% Hydrotrope (z.B. Alkohole, Harnstoff), 0 bis 10 Gew.-% wasserlösliche Lösungsmittel (z.B. Alkohole, Glykolether) sowie wahlweise u.a. Hautschutzmittel, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Zur Anwendung im sanitären Bereich als sogenannte Badreiniger sind solche Reinigungsmittel dagegen durch Zusatz von Säuren oft sauer eingestellt, um Kalk und Wasserflecken besser entfernen zu können. Die Verwendung erfolgt meist als ca. 1 %ige Lösung in Wasser, zur lokalen Fleckentfernung auch unverdünnt. Daneben sind gebrauchsfertige Allzweckreiniger als sogenannte Sprühreiniger im Handel.

Derartige wässrige Flüssigreiniger liegen üblicherweise als homogene stabile Lösungen oder Dispersionen vor. Der Einsatz bestimmter, insbesondere hydrophober, Komponenten in solchen Reinigungsmitteln kann jedoch dazu führen, daß diese Homogenität verloren geht und inhomogene Mittel erhalten werden, deren Akzeptanz beim Verbraucher als gering einzuschätzen ist. In solchen Fällen bedarf es der alternativen Formulierung von Mitteln, die trotz ihrer Inhomogenität eine definierte und für den Verbraucher akzeptable äußere Erscheinungs- und Anwendungsform aufweisen.

Die europäische Patentanmeldung 116 422 beschreibt ein flüssiges Haar- oder Körpershampoo mit zwei wässrigen Phasen, die durch Schütteln temporär ineinander dispergierbar

sind und wobei beide Phasen mit Wasser in beliebigem Verhältnis mischbar sind. Die obere Phase enthält hierbei 8 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, von mindestens einem Tensid und die untere Phase mindestens 6 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, an gelöstem Natriumhexametaphosphat. Optional können in der unteren Phase weitere Builder-Salze enthalten sein. Als Tenside können anionische, kationische, amphotere und/oder nichtionische Tenside enthalten sein, wobei bevorzugt mindestens ein anionisches Tensid enthalten ist.

Aus den deutschen Offenlegungsschriften 195 01 184, '187 und '188 (*Henkel KGaA*) sind Haarbehandlungsmittel in Form eines 2-Phasen-Systems bekannt, die eine Ölphase und eine Wasserphase aufweisen, wobei die Ölphase auf Silikonöl oder Paraffinöl basiert, und durch mechanische Einwirkung kurzzeitig mischbar sind.

Für besonders hartnäckige Verschmutzungen werden in Reinigungsmitteln Bleichen eingesetzt, deren Aufgabe es ist, durch Oxidationsprozesse zur Auflösung dieser Verschmutzungen beizutragen. Besonders bei Feststoff-Reinigern sind entsprechende Bleichen seit langem bekannt. Die Integration von Bleichsystemen in Flüssigprodukte scheiterte bisher an der geringen Lagerstabilität dieser Zusammensetzungen.

In wasserfreien Rezepturen erweist sich hier insbesondere die Viskositätseinstellung als problematisch. Zudem entziehen angefangene Flaschen mit wasserfreien Zusammensetzungen der Umgebung Luftfeuchtigkeit, mit der Folge, daß die Bleichkomponente abreagiert. In wäßrige Systeme homogen eingebrachte Aktivatoren, die bei weniger reaktiven Bleichmitteln nötig sind, um eine Mindestaktivität zu erzielen, und die Bleichleistung insbesondere im Niedertemperaturbereich verbessern sollen, werden zerstört. Ferner werden eingesetzte Parfümöl, Enzyme und Farbstoffe durch die abreagierende Bleiche in Mitleidenschaft gezogen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, leistungsstarke und lagerstabile Mittel zur Reinigung von Oberflächen aller Art, wie Textilien, Teppiche, und insbesondere harter Oberflächen in definierter inhomogener, leicht handhabbarer und für den Verbraucher akzeptabler Form bereitzustellen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es insbesondere, mehrphasige Bleiche enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen, die universell zur Reinigung von Oberflächen aller Art verwendet werden können.

Gegenstand der Erfindung ist ein wässriges flüssiges mehrphasiges tensidhaltiges Wasch- und Reinigungsmittel mit wenigstens zwei Phasen, das mindestens eine Phase I sowie eine Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion, Suspension und/oder Dispersion und/oder Aerosol überführen lässt, und das mindestens ein Bleichmittel enthält.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Mittels zur Reinigung textiler und harter Oberflächen, sowie ein Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer Wasch- und Reinigungsmittel.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter *temporär* zu verstehen, daß 90 % der Entmischung der durch Schütteln gebildeten Emulsion, Suspension und /oder Dispersion und/oder Aerosol in die getrennten Phasen bei Temperaturen von etwa 20 °C bis ca. 40 °C innerhalb von 2 Minuten bis 10 Stunden erfolgt und die letzten 2 % der Entmischung in den Phasenzustand vor dem Schütteln innerhalb von weiteren 15 Minuten bis 50 Stunden erfolgen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter dem Begriff "Phase" sowohl gasförmige, flüssige, als auch feste Phasen verstanden. Mehrphasige Wasch- und Reinigungsmittel im Sinne der Erfindung sind sowohl flüssig/flüssig-, als auch flüssig/fest-Gemische sowie flüssig/gasförmig-Gemische. Ferner können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel auch in Form von fest/flüssig-, fest/gasförmig-, fest/fest-, gasförmig/fest-, gasförmig/flüssig-, sowie gasförmig/gasförmig- Gemischen hergestellt werden.

Weiterhin ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung – soweit nicht ausdrücklich anders ausgeführt – der Einsatz eines Salzes ebenso möglich wie der Einsatz des korrespondierenden Säure/Base-Paars des Salzes, der erst *in situ* unter Neutralisation das Salz bzw. dessen Lösung ergibt, auch wenn die jeweilige Alternative in der vorliegenden Lehre nicht immer explizit formuliert wird. In diesem Sinne stellen beispielsweise Kaliumcitrat und die Kombination Citronensäure/Kaliumhydroxid oder Kaliumalkylbenzolsulfonat und die Kombination Alkylbenzolsu.fonsäure/Kaliumhydroxid gleichwertige Alternativen dar.

Kann schließlich im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine bestimmte Komponente zu verschiedenen Zwecken eingesetzt werden, so wird ihr Einsatz nachfolgend gegebenenfalls bewußt wiederholt beschrieben. Dies gilt beispielsweise für Citronensäure, die sowohl als Säure zur pH-Einstellung wie auch als Phasentrennhilfsmittel und Builder eingesetzt werden, sowie für die anionaktiven Sulfonsäuren, die ebenfalls als Säuren und zudem als anionische Tenside wirken.

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch eine hohes Reinigungsvermögen bei verdünnter wie unverdünnter Anwendung – sowohl bei harten Oberflächen im Bad- oder Küchenbereich, als auch bei Textilien und Teppichen und dergleichen – aus. Darüber hinaus zeigen die Mittel ein günstiges Rückstandsverhalten. Die einzelnen Phasen im Mittel sind über lange Zeit stabil, wobei die Bleichwirkung im wesentlichen konstant erhalten bleibt, ohne daß sich z.B. Ablagerungen bilden, und die Überführung in eine temporäre Emulsion, Suspension oder Dispersion und/oder Aerosol bleibt auch nach häufigem Schütteln reversibel. Weiterhin ermöglichen die Mittel die stabile Einarbeitung von Komponenten, die in einphasigen wässrigen Lösungen oder stabilen Emulsionen bzw. Mikromulsionen nur durch den Einsatz von Lösungsmitteln, Lösungsvermittlern bzw. Emulgatoren stabil eingearbeitet werden können. Zudem kann die Trennung von Inhaltsstoffen in separate Phasen die chemische Stabilität des Mittels fördern.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß durch die räumliche Trennung von Aktivatoren, Katalysatoren, Enzymen, Parfümölen, Tensiden, Additiven empfindlicher Art (z.B. Vitamine, Antioxidantien, antibakterielle Wirkstoffe, Pflegekomponenten, Lipide, Geruchssorber, Cyclodextrine, quaternäre Tensidkomponenten) und der Bleichkomponente, sowie auch die Trennung von positiv und negativ geladenen Teilchen/Komponenten, wie sie in erfindungsgemäßen mehrphasigen Wasch- und Reinigungsmitteln auf einfache Weise möglich ist, die Lagerstabilität und Bleichaktivität über lange Zeiträume hinweg aufrechterhalten werden kann.

pH-Wert

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel beträgt üblicherweise 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8, besonders bevorzugt 3 bis 6, äußerst bevorzugt 5 bis 6.

Zur Einstellung des erfindungsgemäßen pH-Wertes enthalten die Mittel mindestens eine Säure. Geeignet sind anorganische Säuren, beispielsweise die Mineralsäuren, z.B. Salzsäure, und organische Säuren, beispielsweise gesättigte oder ungesättigte C₁₋₆-Mono-, -Di- sowie -Tricarbonsäuren und -Hydroxycarbonsäuren mit einer oder mehreren Hydroxygruppen, z.B. Citronensäure, Maleinsäure, Ameisensäure und Essigsäure, Amidoschwefelsäure, C₆₋₂₂-Fettsäuren und anionaktive Sulfonsäuren, sowie deren Mischungen, z.B. das unter dem Handelsnamen *Sokalan® DCS* von der Fa. *BASF* erhältliche Bernsteinsäure-Glutarsäure-Adipinsäure-Gemisch.

Gegebenenfalls können zusätzlich ein oder mehrere Alkalien eingesetzt werden, beispielsweise die Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumhydroxide und -carbonate sowie Ammoniak, vorzugsweise Natrium- und Kaliumhydroxid, wobei Kaliumhydroxid besonders bevorzugt ist.

Anionaktive Sulfonsäuren im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre sind Sulfonsäuren der Formel R-SO₃H, die einen teilweise bzw. vollständig geradkettigen und/oder verzweigten und/oder cyclischen sowie teilweise bzw. vollständig gesättigten und/oder ungesättigten und/oder aromatischen C₆₋₃₂-Kohlenwasserstoffrest R tragen, beispielsweise C₆₋₂₂-Alkan-sulfonsäuren, insbesondere sekundäres Alkansulfonat (SAS) wie beispielsweise Hostapur® SAS 60 (Fa. Clariant), C₆₋₂₂- α -Olefinsulfonsäuren und C₁₋₂₂-Alkyl-C₆₋₁₀-arensulfonsäuren wie C₁₋₂₂-Alkylbenzolsulfonsäuren oder C₁₋₂₂-Alkylnaphthalinsulfonsäuren, vorzugsweise lineare C₈₋₁₆-Alkylbenzolsulfonsäuren, insbesondere lineare C₁₀₋₁₄-Alkyl-, C₁₀₋₁₃-Alkyl- und C₁₂-Alkylbenzolsulfonsäuren. Darüber hinaus sind Fettalkylsulfate oder verzweigte Alkylsulfate wie Neodol® 45-Sulfat geeignet.

Besonders bevorzugte Säuren sind die Citronensäure, vorzugsweise eingesetzt in Form ihres Monohydrats Citronensäure·1H₂O, und die anionaktiven Sulfonsäuren sowie Kombinationen von Citronensäure mit einer oder mehreren anionaktiven Sulfonsäuren, insbesondere mit Alkylarensulfonsäuren. Die Citronensäure vereint in sich in vorteilhafter Weise Säure-, Builder- und Phasentrennhilfsmittel-eigenschaften, während die anionaktiven Sulfonsäuren zugleich als Säure und anionisches Tensid wirken.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält ein oder mehrere Säuren in einer zur Einstellung des gewünschten sauren pH-Werts ausreichenden, der Stärke und Molmasse der jeweiligen

Säuren entsprechend zu wählenden Gewichtsmenge, die üblicherweise zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 und 20 Gew.-%, liegt. Gegebenenfalls kann es – insbesondere wenn die Säure wie zuvor und auch noch nachfolgend beschrieben zugleich auch andere Funktionen erfüllt – vorteilhaft sein, mehr Säure als zur pH-Einstellung erforderlich einzusetzen. In diesem Fall enthält das erfindungsgemäße Mittel zusätzlich ein oder mehrere Alkalien.

Phasen

Bei Formulierung der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel als flüssig/flüssig-Gemische liegen vorzugsweise zwei kontinuierliche flüssige wässrige Phasen vor, die nicht miteinander mischbar sind und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen lassen.

Im einfachsten Fall besteht ein erfindungsgemäßes Mittel aus einer unteren kontinuierlichen Phase, die aus der gesamten Phase I besteht, und einer oberen kontinuierlichen Phase, die aus der gesamten Phase II besteht. Eine oder mehrere kontinuierliche Phasen eines erfindungsgemäßen Mittels können jedoch auch Teile einer anderen Phase in emulgiert Form enthalten, so daß in einem solchen Mittel beispielsweise Phase I zu einem Teil als kontinuierliche Phase I vorliegt, die die untere kontinuierliche Phase des Mittels darstellt, und zu einem anderen Teil als diskontinuierliche Phase I in der oberen kontinuierlichen Phase II emulgiert ist. Für Phase II und weitere kontinuierliche Phasen gilt analoges.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die kontinuierlichen Phasen I und II durch eine scharfe Grenzfläche gegeneinander abgegrenzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten eine oder beide der kontinuierlichen Phasen I und II Teile, vorzugsweise 0,1 bis 25 Vol.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der jeweiligen kontinuierlichen Phase, der jeweils anderen Phase als Dispergents. Dabei ist dann die kontinuierliche Phase I bzw. II um den Volumanteil verringert, der als Dispergents in der jeweils anderen Phase verteilt ist. Besonders bevorzugt sind hierbei Mittel, in denen Phase I in Mengen von 0,1 bis 25 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Phase II, in Phase II emulgiert ist.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt neben den kontinuierlichen Phasen I und II ein Teil der beiden Phasen als Emulsion einer der beiden Phasen in der anderen Phase vor, wobei diese Emulsion durch zwei scharfe Grenzflächen, eine obere und eine untere, gegenüber den nicht an der Emulsion beteiligten Teilen der Phasen I und II abgegrenzt ist.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten Phase I und Phase II in einem Volumenverhältnis von 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 75 : 25 bis 25 : 75, insbesondere 65 : 35 bis 35 : 65.

Erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel in Form von flüssig/fest-Gemischen weisen vorzugsweise eine obere wässrige Phase I und eine untere feste Phase II auf, wobei sich beide Phasen durch Schütteln temporär in eine Dispersion überführen lassen. Besonders bevorzugt ist es, wenn die untere, feste Phase im wesentlichen durch das Bleichmittel oder Bleichsystem gebildet wird. In besonders bevorzugten Ausführungsformen liegt das Bleichmittel daher als Bodensatz in der flüssigen Phase I vor.

Jedoch kann das Bleichmittel als eigene, feste Phase auch in mehrphasigen Zusammensetzungen mit zwei oder mehreren flüssigen Phasen vorliegen. Beim Aufschütteln derartiger erfindungsgemäßer Mittel bildet sich temporär eine Emulsion der flüssigen Phasen, welche die feste Phase in sich dispergiert.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung liegt das Wasch- und Reinigungsmittel in einer Kombination von flüssiger und gasförmiger Phase vor. Die Gasphase enthält vorzugsweise neben Luft weitere gasförmige Bestandteile, wie z.B. Parfümöl, Schutzgas (N_2 , Argon, Helium und dergleichen), Sauerstoff und/oder Ozon (vorzugsweise als Oxidationsmittel-/Desinfektionsmitteladditive). Weiterhin geeignet ist Kohlendioxid (CO_2), insbesondere im Gleichgewicht mit Wasser ($H_2O + CO_2 = H_2CO_3$).

Vorteile der erfindungsgemäßen Mittel sind neben einer verbesserten Freigabe von Parfümöl die Stabilisierung der empfindlichen Additive in Bezug auf die Lagerstabilität und ein verbessertes optisches Erscheinungsbild.

Bleichmittel

Als Bleichmittel werden in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln in Wasser H₂O₂ abspaltende Verbindungen bevorzugt, besonders bevorzugt auch H₂O₂ selbst.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Persulfate beziehungsweise Perschwefelsäure. Brauchbar ist auch das Harnstoffperoxyhydrat Percarbamid, das durch die Formel H₂N-CO-NH₂·H₂O₂ beschrieben werden kann. Insbesondere beim Einsatz der Mittel für das Reinigen harter Oberflächen, zum Beispiel beim maschinellen Geschirrspülen, können sie gewünschtenfalls auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten, obwohl deren Einsatz prinzipiell auch bei Mitteln für die Textilwäsche möglich ist. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie zum Beispiel Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind die Peroxybenzoësäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoësäuren, aber auch Peroxy- α -Naphtoësäure und Magnesium-monoperphthalat, die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ε -Phthalimidperoxy-capronsäure (Phthalimidperoxyhexansäure, PAP), o-Carboxybenzamidperoxycapronsäure, N-Nonenylamidoperadipinsäure und N-Nonenylamidopersuccinate, und aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Disperoxyazelainsäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthaläsuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

Bleichaktivatoren

Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthalten zusätzlich einen oder mehrere Bleichaktivatoren, die insbesondere bei niedrigen Temperaturen die Bleichleistung erhöhen. Dabei werden die Bleichaktivatoren vom Fachmann bezüglich ihres Lösungsverhaltens so ausgewählt werden, daß die Bleichaktivatoren im wesentlichen in

der Phase enthalten sind, welche die Bleichmittel in geringerer Konzentration enthält, um unnötigen Kontakt beider Stoffgruppen zu vermeiden.

Die Bleichaktivatoren werden je nach verwendetem Bleichmittel ausgewählt aus Verbindungen wie beispielsweise Tetraacetylethyldiamin (TAED), Pentaacetylglucose (PAG), Na-p-isobutylbenzol-sulfonat (*i*-NOBS), N-Methyl-diacetamid (Fa. Montefluos), Isopropenylacetat, Isatosäureanhydrid, N-Acetyl-caprolactam, N-Benzoylcaprolactam, 1-Benzoyl-3-amino-(1,2,4)triazol, 1-Acetyl-3(N-acetyl-N-benzoyl)-(1,2,4)triazol, MMA (BASF), Nitrilquats, Triethylcitrat, gemischte Anhydride aus Citronensäure und Essigsäure, insbesondere dreifache Essigsäureanhydride der Citronensäure, Mn-Salze und dergleichen.

Hydrophobkomponenten

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel eine oder mehrere hydrophobe Komponenten. Die Hydrophobkomponenten verbessern nicht nur die Reinigungswirkung gegenüber hydrophoben Verunreinigungen wie Fettschmutz, sondern wirken sich zudem positiv auf die Phasentrennung und deren Reversibilität aus. Geeignete Hydrophobkomponenten sind beispielsweise Dialkylether mit gleichen oder verschiedenen C₄- bis C₁₄-Alkylresten, insbesondere linearer Diocylether; Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 100 bis 300 °C, insbesondere 140 bis 280 °C, z.B. aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 145 bis 200 °C, Isoparaffine mit einem Siedebereich von 200 bis 260 °C; etherische Öle, insbesondere Limonen und das aus Kiefernwurzeln und -stubben extrahierte Pine Oil; und auch Mischungen dieser Hydrophobkomponenten, insbesondere Mischungen von zwei oder drei der genannten Hydrophobkomponenten. Bevorzugte Gemische von Hydrophobkomponenten sind Gemische von verschiedenen Dialkylethern, von Dialkylethern und Kohlenwasserstoffen, von Dialkylethern und etherischen Ölen, von Kohlenwasserstoffen und etherischen Ölen, von Dialkylethern und Kohlenwasserstoffen und etherischen Ölen und von diesen Gemischen. Die Mittel enthalten Hydrophobkomponenten in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 14 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,8 bis 7 Gew.-%.

Phasentrennhilfsmittel

Die erfindungsgemäßen Mittel können ein oder mehrere Phasentrennhilfsmittel enthalten. Geeignete Phasentrennhilfsmittel sind neben der Citronensäure bzw. den Citraten beispielsweise die Alkalimetall- und Erdalkalimetallhalogenide, insbesondere -chloride, und -sulfate sowie -nitrato, insbesondere Natrium- und Kaliumchlorid und -sulfat, sowie Ammoniumchlorid und -sulfat bzw. deren Mischungen. Solche Salze unterstützen als – die Ionenstärke erhöhende – starke Elektrolyte die Phasentrennung durch den Salzeffekt. Hierbei hat sich Natriumchlorid als besonders wirksam erwiesen, während Natriumsulfat und insbesondere Magnesiumsulfat weniger phasentrennend wirken. Die Mittel enthalten Phasentrennhilfsmittel in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 15 Gew.-%, äußerst bevorzugt 5 bis 12 Gew.-%.

Tenside

Die erfindungsgemäßen Mittel können als Tensidkomponente anionische, nichtionische, amphoter oder kationische Tenside bzw. Tensidgemische aus einer, mehreren oder allen dieser Tensidklassen enthalten. Die Mittel enthalten Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 14 Gew.-%, äußerst bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%.

Anionische Tenside

Geeignete Anionentenside sind die bevorzugten C₆-C₂₂-Alkylsulfate, C₆-C₂₂-Alkylethersulfate, d.h. die Sulfatierungsprodukte der Alkoholether der Formel II, und/oder C₆-C₂₂-Alkylbenzolsulfonate, insbesondere Dodecylbenzolsulfonat, aber auch C₆-C₂₂-Alkansulfonate, C₆-C₂₂- α -Olefinsulfonate, sulfonierte C₆-C₂₂-Fettsäuren, C₆-C₂₂-Carbonsäureamidethersulfate, Sulfobernsteinsäuremono-C₁-C₁₂-Alkylester, C₆-C₂₂-Alkylpolyglykolethercarboxylate, C₆-C₂₂-N-Acyltauride, C₆-C₂₂-N-Sarkosinate und C₆-C₂₂-Alkylsethionate bzw. deren Mischungen. Sie werden in Form ihrer Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium-, Kalium- und Magnesiumsalze, wie auch Ammonium- und Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylammoniumsalze sowie im Falle der Sulfonate auch in Form ihrer korrespondierenden Säure, z.B. Dodecylbenzolsulfinsäure, eingesetzt. Beim Einsatz von Sulfinsäure wird diese üblicherweise *in situ* mit einer oder mehreren entsprechenden Basen, z.B. Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, insbesondere Natrium-, Kalium-

und Magnesiumhydroxid, sowie Ammoniak oder Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylamin, zu den vorgenannten Salzen neutralisiert. Die Mittel enthalten anionische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 14 Gew.-%, äußerst bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%.

Beim Einsatz der besonders bevorzugten Alkylbenzolsulfonsäuren kann es, insbesondere bei einem hohen Gehalt an Natriumchlorid und/oder bei der pH-Einstellung mit Natriumhydroxid, zu Trübungen im Bereich der Grenzschicht zwischen den Phasen I und II kommen. Diesem Problem wirkt bereits erfindungsgemäß Citronensäure bzw. Citrat entgegen. Eine weitere Verbesserung tritt jedoch bei der Neutralisation der Alkylbenzolsulfonsäure mit Kaliumhydroxid ein, das sich diesbezüglich besonders positiv auf die Phasentrennung, die Klarheit der Phasen und die Schärfe sowie Trübungsarmut bzw. -freiheit der Phasengrenzschicht auswirkt.

Wegen ihrer schaumdämpfenden und verdickenden Eigenschaften können die erfindungsgemäßen Mittel auch Seifen, d.h. Alkali- oder Ammoniumsalze gesättigter oder ungesättigter C₆-C₂₂-Fettsäuren, enthalten. Die Seifen können in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-%, eingesetzt werden.

Nichtionische Tenside

Geeignete Niotenside sind beispielsweise C₆-C₂₂-Alkylalkoholpolyglykolether, Alkylpolyglykoside sowie stickstoffhaltige Tenside oder auch Sulfobernsteinsäuredi-C₁-C₁₂-Alkylester bzw. Mischungen davon, insbesondere der ersten beiden. Die Mittel enthalten nichtionische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 14 Gew.-%, äußerst bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%.

C₆-C₂₂-Alkylalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether stellen bevorzugte bekannte nichtionische Tenside dar. Sie können durch die Formel I, RⁱO-(CH₂CH(CH₃)O)_p(CH₂CH₂O)_e-H, beschrieben werden, in der Rⁱ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, p für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und e für Zahlen von 1 bis 20 steht.

Die C₆-C₂₂-Alkylalkoholpolyglykolether der Formel I kann man durch Anlagerung von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid an Alkylalkohole, vorzugsweise an Fettalkohole, er-

halten. Typische Beispiele sind Polyglykolether der Formel I, in der R^i für einen Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, p für 0 bis 2 und e für Zahlen von 2 bis 7 steht. Bevorzugte Vertreter sind beispielsweise $C_{10}\text{-}C_{14}\text{-Fettalkohol+1PO+6EO-ether}$ ($p = 1, e = 6$) und $C_{12}\text{-}C_{18}\text{-Fettalkohol+7EO-ether}$ ($p = 0, e = 7$) sowie deren Mischungen.

Es können auch endgruppenverschlossene $C_6\text{-}C_{22}\text{-Alkylalkoholpolyglykolether}$ eingesetzt werden, d.h. Verbindungen, in denen die freie OH-Gruppe in der Formel II vererthert ist. Die endgruppenverschlossenen $C_6\text{-}C_{22}\text{-Alkylalkoholpolyglykolether}$ können nach einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Vorzugsweise werden $C_6\text{-}C_{22}\text{-Alkylalkoholpolyglykolether}$ in Gegenwart von Basen mit Alkylhalogeniden, insbesondere Butyl- oder Benzylchlorid, umgesetzt. Typische Beispiele sind Mischether der Formel I, in der R^i für einen technischen Fettalkoholrest, vorzugsweise $C_{12/14}\text{-Kokosalkylrest}$, p für 0 und e für 5 bis 10 stehen, die mit einer Butylgruppe verschlossen sind.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind weiterhin Alkylpolyglykoside (APG) der Formel II, $R^{ii}O[G]_x$, in der R^{ii} für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, $[G]$ für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest und x für eine Zahl von 1 bis 10 stehen. APG sind nichtionische Tenside und stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Die Indexzahl x in der allgemeinen Formel II gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad) an, d.h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden, und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während x in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $x = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert x für ein bestimmtes Alkylglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad x von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt. Als glykosidische Zucker wird vorzugsweise Xylose, insbesondere aber Glucose verwendet.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^{ii} (Formel II) kann sich von primären Alkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise im Verlauf der Hydrierung von technischen Fettsäure-

methylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der ROELENSchen Oxo-synthese anfallen.

Vorzugsweise leitet sich der Alkyl- bzw. Alkenylrest Rⁱⁱ aber von Laurylalkohol, Myristyl-alkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol oder Oleylalkohol ab. Weiterhin sind Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleyl-alkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol sowie deren technische Gemische zu nennen.

Als weitere nichtionische Tenside können stickstoffhaltende Tenside enthalten sein, z.B. Fettsäurepolyhydroxyamide, beispielsweise Glucamide, und Ethoxylate von Alkylaminen, vicinalen Diolen und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, besitzen. Der Ethoxylierungsgrad dieser Verbindungen liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Bevorzugt sind Ethanolamid-Derivate von Alkansäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 16 C-Atomen. Zu den besonders geeigneten Verbindungen gehören die Laurinsäure-, Myristinsäure- und Palmitinsäuremonoethanolamide.

Amphotere Tenside

Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel (Rⁱⁱⁱ)(R^{iv})(R^v)N⁺CH₂COO⁻, in der Rⁱⁱⁱ einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^{iv} sowie R^v gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere C₁₀-C₂₂-Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C₁₁-C₁₇-Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain. Die Mittel enthalten amphotere Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%.

Kationische Tenside

Geeignete Kationtenside sind u.a. die quartären Ammoniumverbindungen der Formel (R^{vi})(R^{vii})(R^{viii})(R^{ix})N⁺X⁻, in der R^{vi} bis R^{ix} für vier gleich- oder verschiedenartige, insbesondere zwei lang- und zwei kurzkettige, Alkylreste und X⁻ für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen, beispielsweise Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Alkyl-benzyl-didecyl-ammoniumchlorid, Alkyl-dimethyl-hydroxyethyl-ammonium-chlorid, -bromid oder -methylsulfat, insbesondere mit C₁₂-Alkyl, und deren Mischungen. Die Mittel ent-

halten kationische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel anionische und nichtionische Tenside nebeneinander, vorzugsweise C₆-C₂₂-Alkylbenzolsulfonate, C₆-C₂₂-Alkylsulfate und/oder C₆-C₂₂-Alkylethersulfate neben C₆-C₂₂-Alkylalkoholpolyglykolethern und/oder Alkylpolyglykosiden, insbesondere C₆-C₂₂-Alkylbenzolsulfonate neben C₆-C₂₂-Alkylalkoholpolyglykolethern.

Builder

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel ein oder mehrere Builder enthalten. Geeignete Builder sind beispielsweise Alkalimetallcitrate, -gluconate, -nitrilotriacetate, -carbonate und -bicarbonate, insbesondere Natriumcitrat, -gluconat, und -nitrilotriacetat sowie Natrium- und Kaliumcarbonat und -bicarbonat, sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, insbesondere Natrium- und Kaliumhydroxid, Ammoniak und Amine, insbesondere Mono- und Triethanolamin, bzw. deren Mischungen. Hierzu zählen auch die Salze der Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Weinsäure und Benzolhexacarbonsäure sowie Phosphonate und Phosphate, beispielsweise Natriumhexametaphosphat. Die Mittel enthalten Builder in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, äußerst bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%. Die Buildersalze wirken hierbei zusätzlich als Phasentrennhilfsmittel.

Ein bevorzugte Builder ist Citrat aus der Gruppe der Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- sowie Mono-, Di- bzw. Triethanolammoniumcitrate, vorzugsweise Mono-, Di- bzw. Triethanolammoniumcitrate, oder deren Mischungen, insbesondere Natriumcitrat, äußerst bevorzugt Kaliumcitrat.

Ein besonders bevorzugter alkalischer Builder ist Kaliumhydroxid, da es sich besonders positiv auf die Phasentrennung, die Klarheit und Farbbrillanz der Phasen sowie die Schärfe und Trübungsarmut bzw. -freiheit der Phasengrenzschicht auswirkt.

Soll der Builder zudem als pH-stabilisierender Puffer wirken, so werden Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate und -bicarbonate, z.B. Soda, bevorzugt.

Viskosität

Die Viskosität der flüssigen Phase(n) beträgt bei 20 °C vorzugsweise 5 bis 100.000 mPa·s, insbesondere 10 bis 5000 mPa·s, besonders bevorzugt 10 bis 200 mPa·s, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter der Fa. *Brookfield* vom Typ *LVT* oder *LVDV-II+* mit *Small Sample Adapter* bei einer Drehzahl von 30 min⁻¹, wobei die als Meßkörper verwendete Spindel nach *Brookfield* so zu wählen ist, daß das Drehmoment in einem günstigen Bereich liegt und der Meßbereich nicht überschritten wird. In diesem Rahmen wird Spindel 31 bevorzugt und – falls bei Viskositäten oberhalb von etwa 240 mPa·s erforderlich – vorzugsweise auf Spindel 25 zurückgegriffen.

Verdickungsmittel

Zur Einstellung der Viskosität kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Verdickungsmittel, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, enthalten.

Geeignete Verdickungsmittel sind organische natürliche Verdickungsmittel (Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginat, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein), organische abgewandelte Naturstoffe (Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose und dergleichen, Kernmehlether), organische vollsynthetische Verdickungsmittel (Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide) und anorganische Verdickungsmittel (Polykieselsäuren, Tonmineralien wie Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäuren).

Zu den Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen zählen beispielsweise die hochmolekularen mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzten Homopolymere der Acrylsäure (INCI-Bezeichnung gemäß *International Dictionary of Cosmetic Ingredients* der *The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA)*: Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind u.a. von der Fa. *BFGoodrich* unter dem Handelsnamen *Carbopol*® erhältlich, z.B. *Carbopol*® 940 (Molekulargewicht ca. 4.000.000), *Carbopol*® 941 (Molekulargewicht ca. 1.250.000) oder *Carbopol*® 934 (Molekulargewicht ca. 3.000.000). Weiterhin fallen darunter folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Meth-

acrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS-Bezeichnung gemäß *Chemical Abstracts Service*: 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. *Rohm & Haas* unter den Handelsnamen *Aculyn*[®] und *Acusol*[®] erhältlich sind, z.B. die anionischen nicht-assoziativen Polymere *Aculyn*[®] 33 (vernetzt), *Acusol*[®] 810 und *Acusol*[®] 830 (CAS 25852-37-3); (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrins vernetzten Copolymere von C₁₀₋₃₀-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. *BFGoodrich* unter dem Handelsnamen *Carbopol*[®] erhältlich sind, z.B. das hydrophobierte *Carbopol*[®] ETD 2623 und *Carbopol*[®] 1382 (INCI Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie *Carbopol*[®] AQUA 30 (früher *Carbopol*[®] EX 473). Neben der verdickenden Wirkung können diese Mittel in Waschmitteln weitere Effekte, wie z.B. Vergrauungsschutz, aufweisen.

Bevorzugte Verdickungsmittel sind die Polysaccharide und Heteropolysaccharide, insbesondere die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginat, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guarana, Tragacant, Gellan, Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, z.B. propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen. Andere Polysaccharidverdicker, wie Stärken oder Cellulosederivate, können alternativ, vorzugsweise aber zusätzlich zu einem Polysaccharidgummi eingesetzt werden, beispielsweise Stärken verschiedensten Ursprungs und Stärkederivate, z.B. Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose bzw. ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropyl-methyl- oder Hydroxyethyl-methyl-cellulose oder Celluloseacetat.

Ein besonders bevorzugtes Polymer ist das mikrobielle anionische Heteropolysaccharid Xanthan Gum, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von 2 bis 15×10⁶ produziert wird und beispielsweise von der Fa. *Kelco* unter dem Handelsnamen *Keltrol*[®] erhältlich ist, z.B. als

cremefarbenes Pulver *Keltrol® T* (*Transparent*) oder als weißes Granulat *Keltrol® RD* (*Readily Dispersable*).

Hilfs- und Zusatzstoffe

Neben den genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie sie in derartigen Mitteln üblich sind. Hierzu zählen insbesondere Parfüm und Duftstoffe, Polymere, Soil-Release-Wirkstoffe, Lösungsmittel (z.B. Ethanol, Isopropanol, Glykolether), Lösungsvermittler, Hydroptrope (z.B. Cumolsulfonat, Octylsulfat, Butylglucosid, Butylglykol), Reinigungsverstärker, Desinfektionsmittel, Antistatika, Konservierungsmittel, Bleichsysteme, Enzyme und Farbstoffe sowie Trübungsmittel oder auch Hautschutzmittel, wie sie in EP-A-522 506 beschrieben sind. Daneben können die Mittel auch Insektizide und Insektenrepellents, sowie pH-Indikatoren und/oder sogenannte Anti-Fouling-Mittel enthalten. Bevorzugte Anti-Fouling-Mittel sind starke Oxidationsmittel wie Brom in Kombination mit Alkohol- bzw. Etherkomponenten oder Hydrophobkomponenten. Insbesondere bevorzugt wird Brom in Kombination mit Glutaraldehyd und Decanol. Jedoch sind auch beliebige andere Anti-Fouling-Mittel des Standes der Technik im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbar, beispielsweise die in der WO 00/15562 offenbarten Anti-Fouling-Emulsionen.

Die Menge an derartigen Hilfsstoffen und Zusätzen liegt üblicherweise nicht über 12 Gew.-% im Reinigungsmittel. Die Untergrenze des Einsatzes hängt von der Art des Zusatzstoffes ab und kann beispielsweise bei Farbstoffen bis zu 0,001 Gew.-% und darunter betragen. Vorzugsweise liegt die Menge an Hilfsstoffen zwischen 0,01 und 7 Gew.-%, insbesondere 0,1 und 4 Gew.-%.

Bevorzugte Hilfs- und Zusatzstoffe sind Parfüm und Duftstoffe sowie Farbstoffe, da die Parfüm und Duftstoffe neben der Duftwirkung in der Regel auch die Phasentrennung unterstützen, während durch den Zusatz von Farbstoffen die Phasen unterschiedlich angefärbt werden können, was die visuelle Wahrnehmung der getrennten Phasen wie auch Verfolgung der Emulsionsbildung bzw. -auf trennung erleichtert, und so die Handhabung des Mittels noch leichter gestaltet wird.

Die erfindungsgemäßen Mittel können durch Aufmischen unmittelbar aus ihren Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion hergestellt werden.

Die reversible Phasentrennung wird durch das komplexe Zusammenspiel einer Reihe von Komponenten verursacht und in ihrer Charakteristik bestimmt. Das vorhandene Tensid kann zusammen mit der Säure bereits zur erfindungsgemäßen Phasentrennung führen. Gegebenenfalls bewirkt erst der zusätzliche Einsatz von Hydrophobkomponente, Builder und/oder Parfüm die Phasentrennung. Andernfalls ist der Einsatz von Phasentrennhilfsmittel erforderlich.

Beispiel

Die erfindungsgemäßen Mittel E1 (flüssig/flüssig) und E2 (flüssig/fest) wurden wie zuvor beschrieben hergestellt. In Tabelle 1 sind deren Zusammensetzung in Gew.-%, die pH-Werte und außerdem die quantifizierten Volumenverhältnisse der unteren Phase I zur oberen Phase II wiedergegeben.

Tabelle 1

Zusammensetzung [Gew.-%]	E1	E2
C ₁₀₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonsäure	4	20
C ₁₂₋₂₂ -Fettalkohol+7EO-ether	2	5
Citronensäure·1H ₂ O	6,5	5
Kaliumhydroxid	5,9	-
Diocytylether	4,5	-
H ₂ O ₂	0,45	
Perboratmonohydrat	-	15
TAED	-	5
Parfüm	1,5	1,2
Farbstoffe	<0,01	<0,01
Glutaraldehyd	0,05	0,05
Wasser	ad 100	ad 100
pH-Wert	5,8	6,2
Volumenverhältnis Phase I : Phase II	60:40	75:25

Das Mittel E1 zeigte zwei kontinuierliche, transparente Phasen, die beim Schütteln temporär eine cremig aussehende Emulsion bildeten. Auch nach mehrfachem Schütteln bildeten sich beim Stehenlassen wieder getrennte Phasen aus.

Die Lagerstabilität wurde geprüft, indem das Mittel bei erhöhter Temperatur von 40 °C gelagert wurde, wonach der H₂O₂-Anteil bestimmt wurde. Das Mittel zeigte keine visuell wahrnehmbare Veränderung, insbesondere ließ sich das Mittel nach wie vor durch Schütteln reversibel in die temporäre Emulsion überführen. Der H₂O₂-Gehalt nach 10 Monaten lag bei 0,2 %.

Das Mittel wurde von Testpersonen als optisch ansprechend und einfach handhabbar beurteilt und erzielte sowohl im Badbereich wie auch im Küchenbereich – in unverdünnter wie in verdünnter Form – gute Reinigungsergebnisse, insbesondere bei der Entfernung von Kalk- und Wasserflecken sowie stark haftender fetthaltiger Verschmutzungen in Form der im Anschluß an ein Vollbad in der Badewanne nach dem Ablassen des Badewassers zurückbleibenden Schmutzränder und des in der Küche durch die Zubereitung fett- bzw. ölhaltiger Speisen verursachten Schmutzes.

Das Mittel E2 wies eine transparente flüssige Phase I und eine feste Phase II auf, die sich durch Schütteln temporär in eine leicht getrübte Dispersion überführen ließen. Auch nach mehrfachem Schütteln bildete sich nach Stehenlassen wieder der Bodensatz unter der klaren flüssigen Phase.

Ferner wurden erfindungsgemäße zweiphasige Waschmittel E3-E22 mit je einer flüssigen und einer festen Phase nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt, welche unterschiedliche Bleichaktivatoren und als Bleichmittel jeweils Perboratmonohydrat enthalten. Die Zusammensetzungen sind in Tabelle 2 angegeben, die zugehörigen verwendeten Bleichaktivatoren in Tabelle 3.

Tabelle 2

Zusammensetzung [Gew.-%]	E3-12	E13-E22
Alkylpolyglykosid	5	5
C ₁₂₋₂₂ -Fettalkohol+7 EO-ether	15	15
LAS-Na	5	5
Edenor K12-18	3	1
Citronensäure·xH ₂ O	5	5
KOH/NaOH/MEA	auf pH 8,5	auf pH 7
Perboratmonohydrat	20	20
Bleichaktivator	5	5
Parfüm, Farbstoffe, Wasser	ad 100%	ad 100%
Volumenverhältnis Phase I : Phase II	ca. 75:25	ca. 75:25

Tabelle 3

Beispiel		Bleichaktivator
E3	E13	Tetraacetylethylendiamin
E4	E14	Pentaacetylglucose
E5	E15	Na-p-isobornylbenzolsulfonat
E6	E16	N-Methyldiacetamid (Montefluos®)
E7	E17	Isopropenylacetat
E8	E18	Isatosäureanhydrid
E9	E19	N-Acetylcaprolactam
E10	E20	N-Benzoylcaprolactam
E11	E21	1-Benzoyl-3-amino-1,2,4-triazol
E12	E22	1-Acetyl-3(N-acetyl-N-benzoyl)-1,2,4-triazol

Die Mittel E3 – E22 wiesen ausgezeichnete Lagerstabilität auf, und zeigten keine visuell wahrnehmbaren Veränderungen. Durch Schütteln ließen sie sich reversibel in temporär stabile Dispersionen überführen.

Patentansprüche

1. Wässriges flüssiges mehrphasiges tensidhaltiges Wasch- und Reinigungsmittel mit wenigstens zwei Phasen, das mindestens eine Phase I sowie eine Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion, Suspension und/oder Dispersion und/oder Aerosol überführen läßt, **dadurch gekennzeichnet, daß** es mindestens ein Bleichmittel enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es in Form der temporären Emulsion, Suspension und/oder Dispersion und/oder Aerosol einen pH-Wert von 9 bis 4 aufweist.
3. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es als Bleichmittel H₂O₂ und/oder in Wasser H₂O₂ bildende Substanzen enthält.
4. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es als Bleichmittel Percarbonate, Perborate, Peroxopyrophosphate, Perhydrate, Peroxohydrate und/oder anorganische und/oder organische Persäuren enthält.
5. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zusätzlich mindestens einen Bleichaktivator enthält.
6. Mittel nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bleichaktivatoren im wesentlichen in der Phase enthalten sind, welche die Bleichmittel in geringerer Konzentration enthält.
7. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Phasen I und II Phasen sind, die durch eine scharfe Grenzfläche gegeneinander abgegrenzt sind.
8. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine oder beide der Phasen I und II Teile, bevorzugt 0,1 bis 25 Vol.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der jeweiligen kontinuierlichen Phase, der jeweils anderen Phase als Dispergents enthalten.

9. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß Phase I in Mengen von 0,1 bis 25 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Phase II, in Phase II emulgiert und/oder dispergiert ist.
10. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß neben den Phasen I und II ein Teil der beiden Phasen als Emulsion, Suspension und/oder Dispersion und/oder Aerosol einer der beiden Phasen in der anderen Phase vorliegt, wobei diese Emulsion, Suspension und/oder Dispersion und/oder Aerosol durch zwei scharfe Grenzflächen, eine obere und eine untere, gegenüber den nicht an der Emulsion, Suspension und/oder Dispersion und/oder Aerosol beteiligten Teilen der Phasen I und II abgegrenzt ist.
11. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es Phase I und Phase II in einem Volumenverhältnis von 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 75 : 25 bis 25 : 75, insbesondere 65 : 35 bis 35 : 65 enthält.
12. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es zusätzliches Phasentrennhilfsmittel, bevorzugt aus der Gruppe der Alkalimetall- und Erdalkalimetallchloride und -sulfate, insbesondere Natrium- und Kaliumchlorid und -sulfat, sowie Ammoniumchlorid und -sulfat bzw. deren Mischungen, enthält.
13. Mittel nach dem vorstehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, daß es mindestens ein anionisches Tensid in Form seines Kaliumsalzes enthält.
14. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es anionisches und nichtionisches Tensid, vorzugsweise C₆-C₂₂-Alkylbenzolsulfonate, C₆-C₂₂-Alkylsulfate und/oder C₆-C₂₂-Alkylethersulfate neben C₆-C₂₂-Alkylalkoholpolyglykolethern und/oder Alkylpolyglykosiden, insbesondere C₆-C₂₂-Alkylbenzolsulfonate neben C₆-C₂₂-Alkylalkoholpolyglykolethern, enthält.
15. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es ein oder mehrere kationische Tenside enthält.
16. Mittel nach einem der beiden vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Builder Kaliumhydroxid enthält.

17. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach einem der vorstehenden Ansprüche durch Aufmischen unmittelbar aus seinen Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion, Suspension und/oder Dispersion und/oder Aerosol.
18. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Reinigung von Oberflächen aller Art.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/13656

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D17/00 C11D3/39

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International Search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 47635 A (HENKEL) 23 September 1999 (1999-09-23) page 5, line 27 -page 10, line 33 claims	1,2, 12-18
X	WO 00 39267 A (HENKEL) 6 July 2000 (2000-07-06)	1,2,13,
A	page 15, line 20 - line 31 page 8, line 3 - line 21 claims	14,17,18 15,16
P,X	EP 1 122 302 A (HENKEL) 8 August 2001 (2001-08-08) claims 1-4,34-37; examples page 4, line 22 -page 7, line 42	1,3, 13-15
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

9 April 2002

16/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serbetoglou, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/13656

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 620 270 A (COLGATE PALMOLIVE) 19 October 1994 (1994-10-19) claims page 5, line 27 -page 8, line 58 -----	1, 3, 14, 15
A	EP 0 256 343 A (MIRA LANZA SPA) 24 February 1988 (1988-02-24) claims 1-6 -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No
PCT/EP 01/13656

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9947635	A 23-09-1999		DE 19811386 A1 DE 19859774 A1 CA 2324075 A1 WO 9947635 A2 WO 0121752 A1 EP 1126019 A1 EP 1064349 A2 AU 3038400 A WO 0039270 A1 EP 1141225 A1	23-09-1999 29-06-2000 23-09-1999 23-09-1999 29-03-2001 22-08-2001 03-01-2001 31-07-2000 06-07-2000 10-10-2001
WO 0039267	A 06-07-2000		DE 19859808 A1 AU 2096700 A WO 0039267 A1 EP 1141226 A1 US 6288015 B1	29-06-2000 31-07-2000 06-07-2000 10-10-2001 11-09-2001
EP 1122302	A 08-08-2001		DE 10004040 A1 DE 10036605 A1 EP 1122302 A1 WO 0155497 A1 DE 20014021 U1	09-08-2001 09-08-2001 08-08-2001 02-08-2001 11-01-2001
EP 0620270	A 19-10-1994		AU 671895 B2 AU 5794094 A BR 9401459 A CA 2120115 A1 EP 0620270 A2 FI 941663 A GR 1002010 B HU 69075 A2 JP 6306400 A NO 941296 A NZ 260144 A PL 175122 B1 PT 101485 A US 5750487 A ZA 9402052 A	12-09-1996 13-10-1994 25-10-1994 13-10-1994 19-10-1994 13-10-1994 30-10-1995 28-08-1995 01-11-1994 13-10-1994 26-10-1995 30-11-1998 01-03-1995 12-05-1998 26-09-1995
EP 0256343	A 24-02-1988		IT 1200285 B AT 51893 T DE 3762242 D1 DK 357187 A EP 0256343 A1 FI 873230 A GR 3000431 T3 MC 1840 A NO 873363 A	12-01-1989 15-04-1990 17-05-1990 13-02-1988 24-02-1988 13-02-1988 28-06-1991 03-06-1988 15-02-1988

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/13656

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D17/00 C11D3/39

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 47635 A (HENKEL) 23. September 1999 (1999-09-23) Seite 5, Zeile 27 -Seite 10, Zeile 33 Ansprüche ---	1, 2, 12-18
X	WO 00 39267 A (HENKEL) 6. Juli 2000 (2000-07-06) Seite 15, Zeile 20 - Zeile 31 Seite 8, Zeile 3 - Zeile 21 Ansprüche ---	1, 2, 13, 14, 17, 18 15, 16
A	EP 1 122 302 A (HENKEL) 8. August 2001 (2001-08-08) Ansprüche 1-4, 34-37; Beispiele Seite 4, Zeile 22 -Seite 7, Zeile 42 ---	1, 3, 13-15
P, X		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

9. April 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/04/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Serbetsoglou, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/13656

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der In Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A.	EP 0 620 270 A (COLGATE PALMOLIVE) 19. Oktober 1994 (1994-10-19) Ansprüche Seite 5, Zeile 27 -Seite 8, Zeile 58 -----	1, 3, 14, 15
A	EP 0 256 343 A (MIRA LANZA SPA) 24. Februar 1988 (1988-02-24) Ansprüche 1-6 -----	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Zeichen
PCT/EP 01/13656

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9947635	A	23-09-1999		DE 19811386 A1 DE 19859774 A1 CA 2324075 A1 WO 9947635 A2 WO 0121752 A1 EP 1126019 A1 EP 1064349 A2 AU 3038400 A WO 0039270 A1 EP 1141225 A1		23-09-1999 29-06-2000 23-09-1999 23-09-1999 29-03-2001 22-08-2001 03-01-2001 31-07-2000 06-07-2000 10-10-2001
WO 0039267	A	06-07-2000		DE 19859808 A1 AU 2096700 A WO 0039267 A1 EP 1141226 A1 US 6288015 B1		29-06-2000 31-07-2000 06-07-2000 10-10-2001 11-09-2001
EP 1122302	A	08-08-2001		DE 10004040 A1 DE 10036605 A1 EP 1122302 A1 WO 0155497 A1 DE 20014021 U1		09-08-2001 09-08-2001 08-08-2001 02-08-2001 11-01-2001
EP 0620270	A	19-10-1994		AU 671895 B2 AU 5794094 A BR 9401459 A CA 2120115 A1 EP 0620270 A2 FI 941663 A GR 1002010 B HU 69075 A2 JP 6306400 A NO 941296 A NZ 260144 A PL 175122 B1 PT 101485 A US 5750487 A ZA 9402052 A		12-09-1996 13-10-1994 25-10-1994 13-10-1994 19-10-1994 13-10-1994 30-10-1995 28-08-1995 01-11-1994 13-10-1994 26-10-1995 30-11-1998 01-03-1995 12-05-1998 26-09-1995
EP 0256343	A	24-02-1988		IT 1200285 B AT 51893 T DE 3762242 D1 DK 357187 A EP 0256343 A1 FI 873230 A GR 3000431 T3 MC 1840 A NO 873363 A		12-01-1989 15-04-1990 17-05-1990 13-02-1988 24-02-1988 13-02-1988 28-06-1991 03-06-1988 15-02-1988

THIS PAGE BLANK (USPTO)